

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-39176

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	D
	1 0 3			1 0 3
1/02			1/02	
7/12			7/12	
27/00			27/00	D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-190545

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 河内 秀史

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 晴彦

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 多層積層構造物

(57) 【要約】

【課題】 ガソリンやガソール（ガソリンとアルコール混合物）と接触しても層間接着強度の低下が小さく、寸法変化が小さい、層間接着性の優れた積層構造物を提供する。

【解決手段】 ポリエチレン層（A）、接着剤層（B）、ポリアミド樹脂層（C）、接着剤層（D）およびポリエチレン層（E）がこの順序で積層された多層積層構造物であって、上記接着剤層（B）と接着剤層（D）が密度0.935～0.945 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・α-オレフィン共重合体に溶融状態で不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフトして得た変性エチレン・α-オレフィン共重合体からなる多層積層構造物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン層(A)、接着剤層(B)、ポリアミド樹脂層(C)、接着剤層(D)およびポリエチレン層(E)がこの順序で積層された多層積層構造物であって、上記接着剤層(B)と接着剤層(D)が密度 $0.935 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に熔融状態で不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフトして得た変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる、ことを特徴とする多層積層構造物。

【請求項2】 変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体がASTM D1238に準じ $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.1 \sim 2.0 \text{ g/10分}$ の範囲にあるものである請求項1に記載の多層積層構造物。

【請求項3】 大型容器の形態にある請求項1に記載の多層積層構造物。

【請求項4】 大型容器がガソリタンクである請求項3に記載の多層積層構造物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多層積層構造物に関する。さらに詳しくは、ガソリンやガソール(ガソリンとアルコール混合物)と接触しても層間接着強度の低下が小さく、寸法変化が小さい、層間接着性の優れた積層構造物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレン層、接着剤層、ポリアミド樹脂層、接着剤層およびポリエチレン層からなる多層積層構造物は知られている。この多層積層構造物の接着剤層は、ポリエチレンと無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレンのブレンドからなっている。この多層積層構造物は、しかしながら、接着剤層の接着強度が必ずしも十分でなく、またガソリンやガソールと接触すると接着強度を一層低下させるような性能のものであった。

【0003】

【発明が解決すべき課題】 本発明の目的は、新規な接着剤層を持つ多層積層構造物を提供することにある。本発明の他の目的は、ポリエチレン層の両外層と中間層のポリアミド樹脂層とを優れた層間接着力により接着する接着層を備えた多層積層構造物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ガソリンやガソールと接触した後においても、優れた層間接着力を保持する多層積層構造物、それ故、例えばガソリン容器などに好適に使用できる多層積層構造物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

【0004】

【課題が解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、ポリエチレン層(A)、接着

2

剤層(B)、ポリアミド樹脂層(C)、接着剤層(D)およびポリエチレン層(E)がこの順序で積層された多層積層構造物であって、上記接着剤層(B)と接着剤層(D)が密度 $0.935 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に熔融状態で不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフトして得た変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる、ことを特徴とする多層積層構造物によって達成される。

【0005】 本発明の多層積層構造物は、上記のとおり、(A)層～(E)層の5層を有する。(A)層と(E)層はいずれもポリエチレンからなる。かかるポリエチレンはエチレン単独重合体あるいはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体であることができる。 $\alpha$ -オレフィンとの共重合割合は10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては炭素数4～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等を好ましいものとして挙げるることができる。(A)層と(E)層に用いられるポリエチレンには、ポリエチレン(A)(E)、ポリアミド(C)、接着剤(B)(D)がブレンドされた組成となっている該多層構造物の不要部分(スクラップ)を多層積層構造物の目的を損なわない範囲で混入させることができる。

【0006】 (C)層はポリアミド樹脂からなる。ポリアミド樹脂としては、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン11、MXDナイロン、アモルファスナイロン、共重合ナイロンなどが好適に用いられる。

【0007】 (A)層および(E)層と(C)層を接着する接着剤層(B)および(D)は変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる。変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、密度 $0.935 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に熔融状態で不飽和カルボン酸もしくはその誘導体をグラフトさせたものである。変性される前のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、好ましくはエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては前記したものと同じものを例示できる。

【0008】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、好ましくはエチレンに由来する重合単位を99.9～97.5モル%、より好ましくは99.7～98.0モル%で含有する。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の密度は $0.935 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、MI値が $0.2 \sim 10 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ g/10分}$ ( $190^\circ\text{C}$ )の範囲にある。

【0009】 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体とし

ては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸（エンドシスービシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）などの不飽和カルボン酸；またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステルなどが挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0010】グラフト変性は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が熔融状態で実施される。グラフト変性は好ましくは有機パーオキシドの存在下で実施される。グラフト変性を実質的に無溶媒下、熔融状態で実施することにより、生産性を再現性良く向上できるだけでなく、優れた接着力を示すグラフト変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が得られる。変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、好ましくは、変性前のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を基準として、0.05~15重量%、より好ましくは0.1~10重量%の不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されている。また、変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、好ましくはメルトフローレート（MFR）0.1~2.0 g/10分、より好ましくはMFR 0.1~1.0 g/10分を示す。メルトフローレートはASTM D1238（190℃、荷重2160 g）に準じて測定した。

【0011】本発明の多層積層構造物は、例えば押出成形、キャスト成形、インフレーション成形、ブロー成形などにより所望の形態に成形することができる。本発明の多層積層構造物は、優れた層間接着力を示すので大型容器として有利に使用され、特にガソリンやガソールと接触しても優れた層間接着力を保持するので、例えばガソリタンクとして好適に使用できる。

【0012】本発明の多層積層構造物を構成する樹脂（A）、（B）、（C）、（D）、（E）には、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤、安定剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤などのそれ自体公知の添加剤を配合することができる。

【0013】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例になんら制約されるものではない。

【0014】実施例1

A層、E層）エチレンに由来する重合単位が99.8モル%であり、密度0.955 g/cm<sup>3</sup>、ASTM D1238に準じて190℃で測定したメルトフローレートが0.03 g/10分である高密度ポリエチレン（三

井石油化学工業（株）製、商品名 ハイゼックス8200B）を直径65 mm、有効長さ1820 mmのスクリユーを用いて、230℃で押し出した。

【0015】B層、D層）エチレンに由来する重合単位が98.8モル%であり、4-メチル-1-ペンテンをコモノマーとする密度0.940 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、熔融状態で無水マレイン酸を0.3重量%グラフトした変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（密度は0.939 g/cm<sup>3</sup>、ASTM D1238に準じて190℃で測定したメルトフローレートが0.5 g/10分）を直径40 mm、有効長さ1120 mmのスクリユーを用いて、230℃で押し出した。

【0016】C層）融点225℃のナイロン6（東レ（株）製、商品名 東レナイロンCM1046）を直径32 mm、有効長さ900 mmのスクリユーを用いて、250℃で押し出した。

【0017】A層/B層/C層/D層/E層をこの順序でブローダイ（250℃設定）より押し出し、肉厚構成1/0.2/0.2/0.2/1 mmで直径80 mm、高さ200 mm、内容量500 mlのボトル成形を行った。ボトル側面より15 mm幅でサンプルを切り出し、接着樹脂とナイロンの間の接着力をT-剥離法、剥離速度50 mm/分で測定した。接着力は25 kg/15 mm幅であった。

【0018】実施例2

B層、D層に接着性樹脂としてエチレンに由来する重合単位が98.2モル%であり、1-ブテンをコモノマーとする密度0.935 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、熔融状態で無水マレイン酸を0.3重量%グラフトした変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（密度は0.935 g/cm<sup>3</sup>、ASTM D1238に準じて190℃で測定したメルトフローレートが0.4 g/10分）を用いた他は実施例1と同様にボトル成形を行い、ボトル側面での接着力を評価した。接着力は23 kg/15 mm幅であった。

【0019】実施例3

B層、D層に接着性樹脂としてエチレンに由来する重合単位が98.8モル%であり、4-メチル-1-ペンテンをコモノマーとする密度0.940 g/cm<sup>3</sup>のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、熔融状態で無水マレイン酸を0.2重量%グラフトした変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（密度は0.939 g/cm<sup>3</sup>、ASTM D1238に準じて190℃で測定したメルトフローレートが0.5 g/10分）を用いた他は実施例1と同様にボトル成形を行い、ボトル側面での接着力を評価した。接着力は23 kg/15 mm幅であった。

【0020】比較例1

B層、D層に接着性樹脂としてエチレンに由来する重合単位が96モル%であり、4-メチル-1-ペンテンを

コモノマーとする密度 $0.920\text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、熔融状態で無水マレイン酸を $0.3$ 重量%グラフトした変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（密度は $0.922\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.4\text{ g/10分}$ ）を用いた他は実施例1と同様にボトル成形を行い、ボトル側面での接着力を評価した。接着力は $15\text{ kg/15mm}$ 幅であった。

#### 【0021】比較例2

B層、D層に接着性樹脂としてエチレンに由来する重合単位が $99.4$ モル%であり、プロピレンをコモノマーとする密度 $0.953\text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、熔融状態で無水マレイン酸を $0.3$ 重量%グラフトした変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（密度は $0.952\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.3\text{ g/10分}$ ）を用いた他は実施例1と同様にボトル成形を行い、ボトル側面での接着力を評価した。接着力は\*

\* $15\text{ kg/15mm}$ 幅であった。

#### 【0022】比較例3

B層、D層に接着性樹脂としてエチレンに由来する重合単位が $98.2$ モル%であり、4-メチル-1-ペンテンをコモノマーとする密度 $0.940\text{ g/cm}^3$ のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に、無水マレイン酸を $2\%$ グラフトした変性ポリエチレン（変性物の密度は $0.963\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $3.3\text{ g/10分}$ ）を $10$ 重量%熔融ブレンドした組成物（密度は $0.941\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.3\text{ g/10分}$ 、無水マレイン酸含有量 $0.2$ 重量%）を用いた他は実施例1と同様にボトル成形を行い、ボトル側面での接着力を評価した。接着力は $10\text{ kg/15mm}$ 幅であった。

#### 【0023】

#### 【表1】

	接着樹脂層				接着力 (kg/15mm)
	変性方法	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	メルトフローレート ( $\text{g/10分}$ )	変性率 (重量%)	
実施例1	全体	0.939	0.5	0.3	25
実施例2	全体	0.935	0.4	0.3	23
実施例3	全体	0.939	0.6	0.2	23
比較例1	全体	0.922	0.4	0.3	15
比較例2	全体	0.952	0.3	0.3	15
比較例3	全体	0.941	0.3	0.2	10

#### 【0024】

【発明の効果】ガソリンやガソール（ガソリンとアルコール混合物）と接触しても層間接着強度の低下が小さ※

※く、寸法変化が小さい、層間接着性の優れた積層構造物を与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B32B 27/08

// C09J 123/26

識別記号

庁内整理番号

JCL

FI

B32B 27/08

C09J 123/26

技術表示箇所

JCL